

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329477

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C04B 37/00

C04B 41/87

(21)Application number : 05-144316

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1993

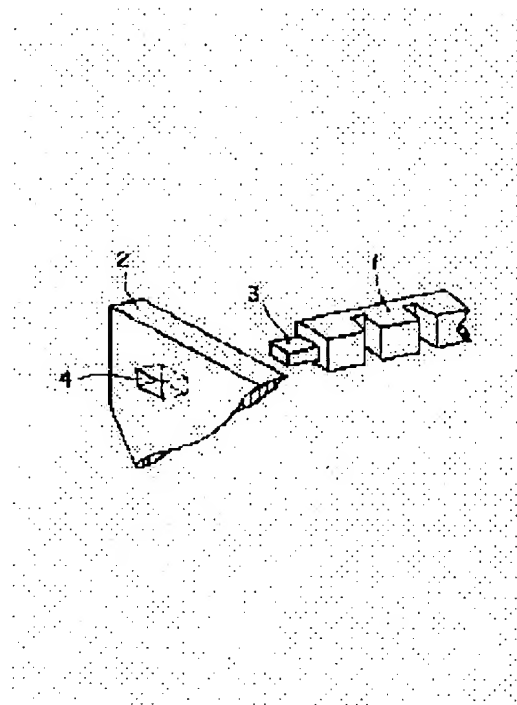
(72)Inventor : SHINPO MASARU

## (54) JOINING OF SILICON PART AND JOINT SILICON STRUCTURE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for easily joining silicon parts with each other without deteriorating the characteristics of the silicon parts.

CONSTITUTION: The joining faces of silicon parts 1, 2 are coated with a compound giving silicon carbide by baking (e.g. carbosilane polymer or polysilastyrene polymer) and the coated faces are butted together. The assembled parts are baked at  $\geq 800^{\circ}\text{C}$  in an inert atmosphere to effect the decomposition of the carbosilane polymer or the polysilastyrene polymer to SiC and firmly join the silicon parts with each other. The similar joining operation can be performed by using a compound giving silicon nitride by baking (e.g. polysilazane compound).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3020383

[Date of registration]

14.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329477

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 37/00	A			
41/87	A			

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-144316
(22) 出願日	平成5年(1993)5月24日

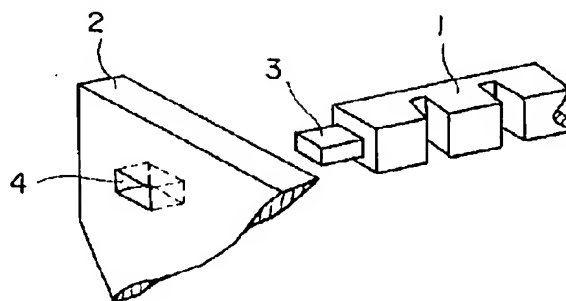
(71) 出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(72) 発明者	新保 優 神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス 株式会社開発研究所内
(74) 代理人	弁理士 赤野 牧子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコン部材の接合方法およびシリコン接合構造体

(57) 【要約】

【目的】 シリコン部材の特性を損なうことなく容易にシリコン部材どうしを接合することのできるシリコン部材の接合方法を提供する。

【構成】 シリコン部材どうしの接合面に、カーボシラン重合体やポリシラスチレン重合体など、焼成するとシリコンカーバイトとなる化合物を塗布し、各シリコン部材の接合面をつき合わせる。次いで、不活性雰囲気中にて800℃以上の温度で焼成すると、カーボシラン重合体やポリシラスチレン重合体は分解してSiCに変わり、シリコン部材どうしを強固に接合する。また、焼成すると窒化珪素となる化合物、例えばポリシラザン化合物でも同様の接合が可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン部材どうしの接合面に、焼成するとシリコンカーバイトとなる化合物を介在させ、かつ不活性雰囲気中にて800℃以上の温度で焼成することを特徴としたシリコン部材の接合方法。

【請求項2】 焼成するとシリコンカーバイトとなる化合物とシリコン粉とを1:20以下の重量割合で混合して接合コンパウンドをつくり、シリコン部材どうしの接合面に前記接合コンパウンドを介在させ、かつ不活性雰囲気中にて800℃以上の温度で焼成することを特徴としたシリコン部材の接合方法。

【請求項3】 請求項1または2記載のシリコン部材の接合方法において、前記不活性雰囲気中での焼成を行う前に、酸素を含む雰囲気中にて150～400℃の温度で熱処理する工程を挿入したことを特徴とするシリコン部材の接合方法。

【請求項4】 シリコン部材どうしの接合面に、焼成すると窒化珪素となる化合物を介在させ、かつ不活性雰囲気中にて700℃以上の温度で焼成することを特徴としたシリコン部材の接合方法。

【請求項5】 焼成すると窒化珪素となる化合物とシリコン粉とを1対20以下の重量割合で混合して接合コンパウンドをつくり、シリコン部材どうしの接合面に前記接合コンパウンドを介在させ、かつ不活性雰囲気中にて800℃以上の温度で焼成することを特徴としたシリコン部材の接合方法。

【請求項6】 請求項4または5記載のシリコン部材の接合方法において、前記不活性雰囲気中での焼成を行う前に、酸素を含む雰囲気中にて500℃以下の温度で熱処理する工程を挿入したことを特徴とするシリコン部材の接合方法。

【請求項7】 シリコン部材どうしをシリコンカーバイト、窒化珪素、またはシリコンオキシナイトライドにより接合してなるシリコン接合構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ウエーハ熱処理用ボートなど半導体プロセスに用いられるシリコン部材の接合に好適なシリコン部材の接合方法、およびこの接合方法を使用してなるシリコン接合構造体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】単結晶または多結晶シリコンは極めて高純度に生成でき、耐熱性が高く化学的にも安定なため、例えばウエーハ熱処理用ボートや洗浄容器などの半導体プロセス用部材として有用である。しかしながら、シリコン部材どうしは溶接による接合ができず、他の方法で接合した場合、次のような問題を有していた。すなわち、シリコン部材どうしを接合する方法として、通常の有機質や無機質の接合剤を用いた場合、接合剤が不純物となりシリコンの高純度な特性を減殺させてしまうた

め、この方法は半導体プロセス用部材の接合には向かない。組み立て式のシリコンボートのように機械加工のみでシリコン部材どうしを接合する方法は、硬くて加工が難しいシリコン材料を高精度に加工する必要があり、手間がかかって形状にも多くの制約が課せられる上、がたつきを皆無にするのは事実上不可能である。しかも、使用中の磨減や洗浄時のエッチングのために次第にがたつきが増してしまう。

【0003】シリコン部材どうしを接合する他の方法として、シリカ質の膜を介在させる方法がある。シリカ膜は、例えば熱酸化やCVDなどの方法で高純度のものを形成させることができ、1000℃以上の耐熱性を有するものの、シリコンの融点より低温度で軟化する。したがって、例えば加圧接触させたり、接触部の両側に電界をかけて昇温すれば、機械的な接合が可能になる。しかしながら、半導体プロセス用部材の製造には、フッ酸系のエッチング液による洗浄工程が含まれるので、同工程でシリカ膜が腐食して隙間を生じ、この隙間に染み込んだ洗浄液によって製品が汚染され、さらに腐食が進んだ場合、接合部の剥離を生ずるおそれがあった。また、接合面を高精度な平坦面に研磨した後、清浄な環境下で接触させて加熱することにより接合状態を形成する直接接合法もあるが、研磨や接合の作業に高精度な技術を必要とし、適用できる形状に制限があるので、複雑な形状の半導体プロセス用部材の組み立てに応用するのは極めて困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のようにシリコン部材は高純度、高耐熱性、高耐薬品性などの優れた特性を有するものの、このような特性を損なうことのない接合方法がなかったため、同部材の用途が制限されるという問題があった。本発明は、上述した従来技術の現況に鑑み、シリコン部材の特性を損なうことなく容易にシリコン部材どうしを接合することのできるシリコン部材の接合方法を提供することを目的とし、さらにシリコン部材の特性を生かした高純度なシリコン接合構造体を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のシリコン部材接合方法は、シリコン部材どうしの接合面に、焼成するとシリコンカーバイトとなる化合物を介在させ、かつ不活性雰囲気中にて800℃以上の温度で焼成することを特徴としている。また、本発明の他の方法は、シリコン部材どうしの接合面に、焼成すると窒化珪素となる化合物を介在させ、かつ不活性雰囲気中にて700℃以上の温度で焼成することを特徴としている。一方、本発明のシリコン接合構造体は、シリコン部材どうしをシリコンカーバイト、窒化珪素、またはシリコンオキシナイトライドにより接合したことを特徴としている。

## 【0006】

【作用】シリコン並みの耐熱性と耐薬品性を持つ材料に、シリコンカーバイド(SiC)、窒化珪素(SiN)およびシリコンオキシナイトライド(SiON)がある。そこで、SiC、SiNまたはSiONを基本成分とし、しかもシリコンに対して接合力を有し、かつ容易に高純度化することのできる材料があれば、それを接合材として用いることによりシリコン部材の特性を損なうことなく容易にシリコン部材どうしを接合することができる。

【0007】本発明者は、このような観点から鋭意検討した結果、ポリシラン類を出発原料としたカーボシラン重合体やポリシラスチレン重合体、またはポリシラザン化合物が上記特性を有していることを発見した。これらの材料は純化学的に合成できるので、容易に高純度化される。しかもキシレンなどの溶剤に簡単に溶け、高粘性の溶液が得られるので、この溶液を接合部に塗布し、接合後乾燥すればシリコン部材が簡単に接合できることがわかった。そして、この接合構造体を不活性雰囲気中で加熱すれば、カーボシラン重合体やポリシラスチレン重合体の場合は分解してSiCに変わり、一方、ポリシラザン化合物の場合は分解してSiNに変わり、接合力の発生することがわかった。また、あらかじめ酸素を含む雰囲気中でポリシラザン化合物を加熱すればSiONとなって、接合力の生まれることがわかった。

【0008】しかしながら、上記の化合物単味で接合した部材は焼成後の接合強度が十分でないという問題が生じた。その主な原因は、焼成によって化合物がSiC等に変わる際、体積の収縮を生じて接合部に歪みを発生させるためと考えられた。そこで、上記化合物の溶液中に高純度のシリコン粉を充填材として添加し、体積収縮を防ぐ工夫をした結果、十分な接合強度を得た。

【0009】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

(1) 焼成するとシリコンカーバイドとなる化合物を接合材として用いた方法

ここでは、接合材としてカーボシラン重合体を用いたシリコン部材の接合方法を説明する。本接合方法で用いるカーボシラン重合体は、SiC繊維の前駆体として使われるものと同じでよい。このようなカーボシラン重合体は、公知の合成法で容易に得ることができる。本発明者が実際に行った合成例を以下①～③に示す。

① 市販のパーマチルポリシラン(融点270℃以上)をオートクレーブに入れ、減圧後450℃で24時間加熱した。次いで冷却後に反応生成物を1mmTorrの減圧下にて200℃で加熱蒸留し、低留分を除いてカーボシラン重合体を得た。

② 市販のポリシラスチレン(融点110～125℃、商品名PSS-120)を窒素雰囲気中にて300℃で5時間加熱して反応させた。次いで250℃で保持して

発泡を押さえた後、室温まで冷却してカーボシラン重合体を得た。

③ 市販のポリシラスチレン(融点150～180℃、商品名PSS-400)をそのまま用いた。なお、より低融点のポリシラスチレンをそのまま用いても、焼成によってSiCに分解するものであればほぼ同様の結果が得られた。

【0010】さらに、本発明方法では、カーボシラン重合体とシリコン粉とを溶剤中で混合して接合用コンパウンドをつくる。接合用コンパウンドの組成は、接合剤として適当な粘性と乾燥速度を有し、接合面への塗布が容易でかつ安定していること(条件1)、乾燥および焼成後も良好な接合性を保ち、接合強度が大きいこと(条件2)、のそれぞれを満たすようにする。条件1は主として溶剤の種類とその添加量で決まり、条件2はカーボシラン重合体とシリコン粉の混合比率で決まる。

【0011】溶剤の種類は、塗布方法など使用目的に応じて選択できる。例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族類、ヘキサン、ペンタン、流動パラフィンなどの脂肪族、トリクレンなどの有機ハロゲン化合物などが使用できる。カーボシラン重合体はこれらの溶媒によく溶けるが、その溶解度以上の量を加えても問題ない。シリコン粉は、高純度のシリコンをボールミルなどで粉砕して用いる。ここで、シリコン粉の粒度が大きいと、混練した接合用コンパウンドを保管している間に沈降分離し易くなり、塗布性も悪くなる。粒径10μm以下のものが良好な結果を得た。

【0012】固形分に対する溶剤の量は、塗布から乾燥までの作業性の難易を決める。一般に、溶剤の分量を少なくするほうが乾燥しやすく乾燥後の目減りも少ないため良好な結果をもたらす。ただし、分量が少なすぎると流動性がなくなって塗布しにくくなるので、これらの点を考慮して溶剤の量を加減する。使用するシリコン粉の粒度や塗布方法にもよるが、流動性を持たせるためには20%以上の液体成分が必要であった。カーボシラン重合体、溶剤、およびシリコン粉は、所望の量を計りって乳鉢やボールミルなどで十分に混練し、接合用コンパウンドとする。

【0013】最適なカーボシラン重合体とシリコン粉の割合を決めるために次のような実験を行った。ポリシランから合成したカーボシラン重合体を用い、溶剤はnヘキサンとした。溶剤の分量は、重量比で固形分1に対して0.5とした。溶剤中に、合成したカーボシラン重合体および平均粒径3μmのシリコン粉を表1に示した割合で混合し、乳鉢で良く混練して接合用コンパウンドを作成した。一条件の試料量は3gである。

【0014】端面を平面に仕上げた直径10mm、長さ30mmのシリコン棒を用意した。一つのシリコン棒の端面に上記の接合用コンパウンドを石英ガラス棒で塗り付けた後、もう一つのシリコン棒の端面と合わせて押し

5

付け、接合させた。このようにして得たシリコン接合構造体を70℃で3時間乾燥させて固着し、窒素雰囲気中で1100℃まで昇温して焼成した。得られたシリコン接合構造体の引っ張り強度を測定し、その測定結果を表1に示した。表1からシリコン/カーボシランの比が30以下のときに接合し、4～0.5のときに大きな引っ張り強度を得られることがわかる。

【0015】

【表1】

シリコン/カーボシラン	接合強度 (MPa)
0	20
0.1	30
0.2	50
0.5	90
1	100
2	120
5	120
10	100
20	60
30	40
50	接合せず

【0016】次に、シリコン/カーボシランの比を2とした接合用コンパウンドを作成し、上記と同じ方法で接合ないし乾燥させた後、焼成温度を変えて引っ張り強度との関係を調べた。その結果を表2に示す。表2から明らかなように、焼成温度が800℃以上で高強度となり、1100℃付近からほぼ一定になった。ただし、1400℃付近になると接合自体に問題はないものの、シリコン構造体の融点に近づくので、雰囲気ガスとの反応や変形などの好ましくない影響が現れた。

【0017】

【表2】

6

焼成温度 (℃)	接合強度 (MPa)
500	10
600	10
700	15
800	60
900	80
1000	100
1100	120
1200	120
1300	120
1400	120

10

20

30

【0018】上記のように得られた接合体の接合強度は大きい、強度評価では必ず接合部分から剥れ、シリコン自体の強度には及ばなかった。その原因を調べるために剥がれた面を詳細に調べた結果、界面に空孔が発生しており、接合面の全体で接合していないことがわかった。さらに、合成した接合用コンパウンドでシリコンと石英ガラスを張り付け、接合面が観察できるようにして昇温しながら界面の変化を調べた。その結果、350℃以上でカーボシランが熔融分解し、発泡していることが分かった。そこで、接合体を乾燥後空气中で熱処理してカーボシランを重合させる不溶化処理を行った後、窒素中で1200℃まで昇温して接合し、強度との関係を調べた。空气中での熱処理条件と接合強度との関係を表3に示す。表3から150℃～400℃、1時間以上の処理で強度が改善されることが分かる。同様な実験をポリシラスチレン重合体についても行ったが、結果はカーボシラン重合体の場合と同じであった。

【0019】

【表3】

7

処理温度 (℃)	処理時間 (h)			
	0.5	1	5	10
100	120	120	130	130
150	120	150	200	200
200	150	200	200	250
250	250	250	250	250
300	250	250	250	250
350	250	250	250	200
400	250	200	150	150
450	120	100	100	100
	接合強度 (MPa)			

【0020】(2) 焼成すると窒化珪素となる化合物を接合材として用いた方法

ここでは、接合材としてポリシラザン化合物を用いたシリコン部材の接合方法を説明する。本接合方法で使用するポリシラザン化合物は、ペルヒドロポリシラザンの種々の分子量の重合体、メチルポリシラザンの各種重合体など、SiNまたはSiONの前駆体としてよく知られた化合物でよい。これらの化合物は必要に応じて、例えばキシレンやヘキサンなどの溶剤およびシリコン粉末と混合し、適度の粘性と乾燥後の接合強度をもたらしよう調合し、接合用コンパウンドとする。

【0021】シリコン粉は、高純度のシリコンをボールミルなどで粉砕して用いる。ここで、シリコン粉の粒度が大きいと、混練した接合用コンパウンドを保管している間に沈降分離し易くなり、塗布性も悪くなる。粒径10μm以下のものが良好な結果を得た。シリコン粉とポリシラザン化合物の混合比は、焼成後の接合構造体の接合強度に大きな影響を及ぼす。一方、固形分に対する溶剤の量は塗布から乾燥までの作業性の難易を決める。一般に、溶剤の分量を少なくするほうが乾燥しやすく乾燥後の目減りも少ないため良好な結果をもたらす。ただし、分量が少なすぎると流動性がなくなって塗布しにくくなるので、これらの点を考慮して溶剤の量を加減する。使用するシリコン粉の粒度や塗布方法にもよるが、流動性を持たせるためには20%以上の液体成分が必要であった。

【0022】得られた接合用コンパウンドは、筆塗りやデスペンサーなどを使って一定量をシリコン部材の接合面に供給する。そして、溶剤が蒸発して固まる前にシリコン部材どうしを突き合わせ、必要なら加熱して乾燥させる。その後、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気中、あるいは空気などの酸素を含む雰囲気内で所望の温度に加熱、焼成すれば目的のシリコン接合構造体を得る。

【0023】最適なポリシラザン化合物とシリコン粉と

8

の混合割合を決めるために次の実験を行った。分子量1700~2100のペルヒドロポリシラザンに対して平均粒径3μmのシリコン粉を表4に示した重量割合で混合し、固形分1に対して0.6になるようキシレン(溶剤)を加えて乳鉢でよく混練し、接合用コンパウンドを作成した。一条件の試料量は約3gである。端面を平面に仕上げた直径10mm、長さ30mmのシリコン棒を用意した。一つのシリコン棒の端面に上記の接合用コンパウンドを石英ガラス棒で塗り付けた後、もう一つのシリコン棒の端面と合わせて押し付け、接合させた。こうして得たシリコン接合構造体を70℃で3時間乾燥させて固着させ、窒素雰囲気中で1200℃まで昇温して焼成した。

【0024】このようにして得られたシリコン接合構造体の引っ張り強度を測定し、その測定結果を表4に示した。表4からシリコン/ポリシラザンの比が30以下のときに接合し、4~0.5のときに大きな引っ張り強度が得られることがわかる。次に、シリコン/ポリシラザンの比を2とした接合用コンパウンドを作成し、上記と同じ方法で接合ないし乾燥させた後、焼成温度を変えて引っ張り強度との関係を調べた。その結果を表5に示す。

【0025】

【表4】

シリコン/ カーボシラン	接合強度 (MPa)
0	15
0.1	20
0.2	20
0.5	80
1	120
2	150
5	100
10	100
20	50
30	40
50	接合せず

【0026】

【表5】

焼成温度 (℃)	接合強度 (MPa)
500	10
600	10
700	20
800	60
900	80
1000	100
1100	120
1200	150
1300	150
1400	150

【0027】表5から明らかなように、800℃以上で高強度となり、1200℃付近からほぼ一定になった。ただし、1400℃付近になると接合自体に問題はないものの、シリコン構造体の融点に近づくので、雰囲気ガスとの反応や変形などの好ましくない影響が現れた。

【0028】次に、ポリシラザン化合物をSiONに変化させてシリコン部材を接合する方法を説明する。この方法はSiNを生じさせる上記方法に比べ、焼成後の体積変化が少ないので、接合部の残留応力が小さくなるという利点がある。このためには上記の方法で示した不活性雰囲気中にて800℃以上で加熱焼成する工程の前に、空気など酸素を含む雰囲気中で200℃以上で焼成する工程を挿入する。なお、酸化の条件が強すぎると二酸化珪素を生じてしまい、目的のシリコン接合構造体を得られなくなるので注意を必要とする。例えば、空気雰囲気の場合、500℃以上まで昇温すると二酸化珪素への反応が大きくなり、耐薬品性が大きく低下した。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

#### 実施例1

融点140℃の高純度のポリシラスチレン重合体を使用した。化学分析ではFe、Al、Na、Ni、K、Tiなどの不純物の総量は数PPmの範囲であり、石英ガラス並みの純度であった。一方、高純度シリコンを石英ガラス製ボールミルで粉碎し、平均粒径8μmのシリコン粉を得た。ポリシラスチレン重合体とシリコン粉を1対3の重量比になるよう計り取り、3倍量のキシレンとよく混練して接合用コンパウンドを得た。

【0030】比抵抗100Ωcmの不純物無添加の単結晶シリコンから部品を切り出し、図1に示すような形状

のウエーハ熱処理用ボート（シリコン接合構造体）を組み立てた。ここで、溝付き角柱状のシリコン部材1のシリコン板2に接合する端部3は、図2のようにホゾ状に加工してある。上記作成した接合用コンパウンドをこの端部3に塗って、シリコン板2の穴部4と嵌め合わせた。組み立て後、120℃の温度で5時間乾燥し、さらに空気中にて350℃の温度で4時間で加熱した。次いで窒素雰囲気にて1300℃まで加熱し焼成した。このようにして得られたウエーハ熱処理用ボートをフッ酸洗浄し、ウエーハを装着して拡散炉に入れ1100℃で熱処理した。その後、このウエーハの汚染度測定したが、ウエーハに汚染は検出されず、しかもウエーハ熱処理用ボートに変形箇所がないため、ウエーハに対して不均等な応力がかからず、転位の発生も見られなかった。

#### 【0031】実施例2

分子量約1000のポリトリメチルシラザンとシリコン粉を1対1の重量比になるよう計り取り、3倍量のキシレンとよく混練して接合用コンパウンドを得た。比抵抗100Ωcmの不純物無添加の単結晶シリコンから部品を切り出し、図1に示すような形状のウエーハ熱処理用ボート（シリコン接合構造体）を組み立てた。ここで、溝付き角柱状のシリコン部材1のシリコン板2に接合する端部3は、図2のようにホゾ状に加工してある。この端部3を上記作成した接合用コンパウンドに浸し、乾く前にシリコン板2の穴部4と嵌め合わせた。組み立て後、室内で1日放置して乾燥させた後、空気雰囲気中にて300℃の温度で3時間加熱し、次いで窒素雰囲気にて1300℃まで加熱し焼成した。このようにして得られたウエーハ熱処理用ボートをフッ酸洗浄し、ウエーハを装着して拡散炉に入れ1100℃で熱処理した。その後、このウエーハの汚染度を測定したが、ウエーハに汚染は検出されず、しかもウエーハ熱処理用ボートに変形箇所がないため、ウエーハに対して不均等な応力がかからず、転位の発生も見られなかった。

#### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、シリコン部材の特性を損なうことなく容易にシリコン部材どうしを強固に接合することができ、シリコン部材の用途拡大に大きく寄与する。

#### 【図面の簡単な説明】

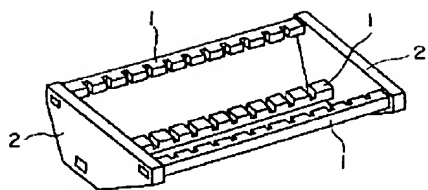
【図1】本発明の実施例で作成したウエーハ熱処理用ボートの外観を示す斜視図である。

【図2】同ウエーハ熱処理用ボートの接合端部の構造を拡大して示す斜視図である。

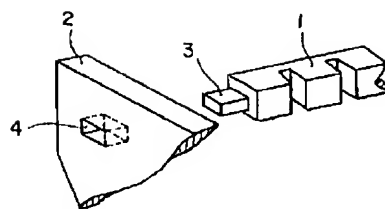
#### 【符号の説明】

- 1 溝付き角柱シリコン
- 2 シリコン板
- 3 端部嵌合部

【図1】



【図2】





## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the suitable junction approach of a silicon member for junction of the silicon member used for a semi-conductors process, such as a boat for wafer heat treatment, and the silicon junction structure which comes to use this junction approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A single crystal or polycrystalline silicon is extremely generable to a high grade, and since thermal resistance is high and chemically stable, it is useful as members for semi-conductor processes, such as a boat for wafer heat treatment, and a wash fountain. However, silicon members had the following problems, when junction by welding was not completed but it joined by other approaches. That is, as an approach of joining silicon members, when the cement of the usual quality of organic or minerals is used, in order for cement to serve as an impurity and to make a high grade silicon property reduce, this approach is not fit for junction of the member for semi-conductor processes. The approach of joining silicon members only by machining like a sectional silicon boat cannot make shakiness there be nothing as a matter of fact, when it is necessary to process a silicon ingredient with processing for it to be hard and difficult with high precision, time and effort is taken and many constraint is imposed also on a configuration. And shakiness will increase gradually for etching at the time of wear and washing in use.

[0003] As other approaches of joining silicon members, there is a method of making the film of the quality of a silica intervene. Although the silica film can make the thing of a high grade form by approaches, such as thermal oxidation and CVD, and has the thermal resistance of 1000 degrees C or more, it is softened in whenever [ low-temperature ] from the melting point of silicon. It follows, for example, mechanical junction will be attained, if pressurization contact is carried out or a temperature up is carried out to the both sides of the contact section, applying electric field. However, since the washing process by the etching reagent of a fluoric acid system was included, the silica film corroded at this process, the clearance was produced, and when a product was polluted by the penetrant remover which sank into this clearance and corrosion progressed further by it, there was a possibility of producing exfoliation of a joint in manufacture of the member for semi-conductor processes. Moreover, after grinding a plane of composition to a highly precise flat side, there is also a direct conjugation method which forms a junction condition by making it contact under a pure environment and heating, but since a highly precise technique is needed for the activity of polish or junction and an applicable configuration has a limit, it is very difficult [ it ] to apply to the assembly of the member for semi-conductor processes of a complicated configuration.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although the silicon member had the outstanding properties, such as a high grade, high thermal resistance, and high chemical resistance, since it did not have the junction approach which does not spoil such a property, it had the problem that the application of said division material was restricted. This invention aims at offering the high grade silicon junction structure which employed the property of a silicon member efficiently further for the purpose of offering the junction approach of the silicon member which can join silicon members easily in view of the present condition of the conventional technique mentioned above, without spoiling the property of a silicon member.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the silicon member junction approach of this invention is characterized by making the compound used as silicon carbide placed between them, when it calcinates to the plane of composition of silicon members, and calcinating at the temperature of 800 degrees C or more in an inert atmosphere. Moreover, other approaches of this invention are characterized by making the compound used as silicon nitride placed between them, when it calcinates to the plane of composition of silicon members, and calcinating at the temperature of 700 degrees C or more in an inert atmosphere. On the other hand, the silicon junction structure of this invention is characterized by joining silicon members by silicon carbide, silicon nitride, or silicon oxy-

night RAIDO.

[0006]

[Function] Silicon carbide (SiC), silicon nitride (SiN), and silicon oxy-night RAIDO (SiON) are in an ingredient with about the same thermal resistance and chemical resistance as silicon. Then, SiC, SiN, or SiON is made into a fundamental component, and moreover, if there is an ingredient which can be high-grade-ized easily [ have the junction force and ] to silicon, silicon members can be joined easily, without spoiling the property of a silicon member by using it as a jointing material for corrugated fibreboard.

[0007] this invention person discovered that the carbo silane polymer which used polysilane as the start raw material, the polish lath CHIREN polymer, or the polysilazane compound had the above-mentioned property, as a result of inquiring wholeheartedly from such a viewpoint. Since these ingredients are compoundable in purification study, it is high-grade-ized easily. And since it melted in solvents, such as a xylene, simply and the solution of high viscosity was obtained, it turned out that this solution is applied to a joint and the \*\*\*\* silicon member dried after junction can join easily. And when heating this junction structure by the inert atmosphere, it turned out that decompose in the case of a carbo silane polymer or a polish lath CHIREN polymer, and it changes to SiC, and it decomposes in the case of a polysilazane compound, and changes to SiN on the other hand, and the junction force occurs. Moreover, it turned out that it will be set to SiON if a polysilazane compound is heated in the ambient atmosphere which contains oxygen beforehand, and the junction force is born.

[0008] However, the problem that the bonding strength after baking was not enough produced the member joined by the above-mentioned compound single taste. The main cause was considered for producing contraction of the volume and making a joint generate distortion when a compound changed to SiC etc. by baking. Then, the silicon powder of a high grade was added as a filler in the solution of the above-mentioned compound, and as a result of carrying out the work which prevents a volumetric shrinkage, sufficient bonding strength was obtained.

[0009] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

(1) the approach using the compound which will serve as silicon carbide if it calcinates as a jointing material for corrugated fibreboard -- here, explain the junction approach of a silicon member of having used the carbo silane polymer as a jointing material for corrugated fibreboard. The carbo silane polymer used by this junction approach is the same as what is used as a precursor of SiC fiber, and good. Such a carbo silane polymer can be easily obtained with a well-known synthesis method. this invention person shows the actually performed synthetic example below to \*\* - \*\*.

\*\* Commercial par methyl polysilane (melting point of 270 degrees C or more) was put into the autoclave, and it heated at 450 degrees C after reduced pressure for 24 hours. Subsequently, heating distillation of the resultant was carried out at 200 degrees C under reduced pressure of 1mmTorr after cooling, and the carbo silane polymer was obtained except for the low fraction.

\*\* Commercial polish lath CHIREN (the melting point of 110-125 degrees C, trade name PSS-120) was heated for 5 hours, and was made to react at 300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Subsequently, after holding at 250 degrees C and pressing down foaming, it cooled to the room temperature and the carbo silane polymer was obtained.

\*\* Commercial polish lath CHIREN (the melting point of 150-180 degrees C, trade name PSS-400) was used as it was. In addition, even if it used polish lath CHIREN of a low-melt point point as it was more, when baking decomposed into SiC, the almost same result was obtained.

[0010] Furthermore, a carbo silane polymer and silicon powder are mixed in a solvent, and the compound for junction is built with this invention approach. It has viscosity and a rate of drying suitable as cement, after that spreading to a plane of composition is easy, and stable (conditions 1), desiccation, and baking maintains good junction nature, and it is made for the presentation of the compound for junction to fill that bonding strength is large (conditions 2) and \*\*\*\*\*. Conditions 1 are decided mainly by the class and addition of a solvent, and conditions 2 are decided by the mixed ratio of a carbo silane polymer and silicon powder.

[0011] The class of solvent can be chosen according to the purposes of use, such as the method of application. For example, organic halogenated compounds, such as aliphatic series, such as aroma groups, such as benzene, toluene, and a xylene, a hexane, a pentane, and a liquid paraffin, and trichlene, etc. can be used. Although it melts into these solvents well, even if a carbo silane polymer applies the amount more than the solubility, it is satisfactory. The silicon of a high grade is ground and used for silicon powder with a ball mill etc. Here, if the grain size of silicon powder is large, while keeping the kneaded compound for junction, it will become easy to sediment, and spreading nature will also worsen. The result with a good thing with a particle size of 10 micrometers or less was obtained.

[0012] The amount of the solvent to solid content determines the difficulty of the workability from spreading to desiccation. That it is generally easy to dry the way which lessens the daily dose of a solvent, since there is also little loss of weight after desiccation, a good result is brought about. However, since a fluidity will be lost and it will be hard coming to apply if there are too few daily doses, the amount of a solvent is adjusted in consideration of these points. Although based also on the grain size and the method of application of silicon powder to be used, in order to give a fluidity, 20% or more of liquid component was required. A carbo silane polymer, a solvent, and silicon powder

measure a desired amount, fully knead it with a mortar, a ball mill, etc., and let them be a compound for junction.  
 [0013] The following experiments were conducted in order to decide the rate of the optimal carbo silane polymer and silicon powder. The solvent was made into KISAN to n using the carbo silane polymer compounded from polysilane. The daily dose of a solvent was set to 0.5 to solid content 1 by the weight ratio. In the solvent, it mixed at a rate which showed the compound carbo silane polymer and silicon powder with a mean particle diameter of 3 micrometers in Table 1, it kneaded well with the mortar, and the compound for junction was created. The amount of samples of one condition is 3g.

[0014] The silicon rod with a diameter [ of 10mm ] and a die length of 30mm which made the flat surface to the end face was prepared. After plastering the end face of one silicon rod with the above-mentioned compound for junction with a quartz-glass rod, it was made to push and join together with the end face of another silicon rod. Thus, the obtained silicon junction structure was dried at 70 degrees C for 3 hours, and it fixed, and in nitrogen-gas-atmosphere mind, to 1100 degrees C, the temperature up was carried out and it calcinated. The tensile strength of the obtained silicon junction structure was measured, and the measurement result was shown in Table 1. It turns out that it joins from Table 1 when the ratio of silicon / carbo silane is 30 or less, and big tensile strength can be obtained at the time of 4-0.5.

[0015]

[Table 1]

シリコン／カー ボシラン	接 合 強 度 ( M P a )
0	2 0
0 . 1	3 0
0 . 2	5 0
0 . 5	9 0
1	1 0 0
2	1 2 0
5	1 2 0
1 0	1 0 0
2 0	6 0
3 0	4 0
5 0	接 着 さ ず

[0016] Next, after creating the compound for junction which set the ratio of silicon / carbo silane to 2 and making it join thru/or dry by the same approach as the above, burning temperature was changed and relation with tensile strength was investigated. The result is shown in Table 2. Above 800 degrees C, burning temperature turned into high intensity and became almost fixed from near 1100 degree C so that clearly from Table 2. However, since the melting point of the silicon structure was approached although it was satisfactory to the junction itself when it became near 1400 degree C, the effect which neither a reaction with a controlled atmosphere nor deformation has appeared.

[0017]

[Table 2]

燒成溫度 (℃)	接合強度 (MPa)
500	10
600	10
700	15
800	60
900	80
1000	100
1100	120
1200	120
1300	120
1400	120

[0018] Although the bonding strength of the zygote obtained as mentioned above was large, in evaluation on the strength, it surely separated from a part for a joint, and was less than the reinforcement of silicon itself. As a result of investigating in a detail the field which separated in order to investigate the cause, it turned out that the hole has occurred in the interface and it has not joined in the whole plane of composition. Furthermore, silicon and quartz glass were stuck by the compound compound for junction, and change of an interface was investigated while it carried out the temperature up, as the plane of composition could be observed. Consequently, it turned out that a carbo silane is carrying out melting decomposition and it is foaming above 350 degrees C. Then, after performing insolubilization processing to which a zygote is heat-treated in after [ desiccation ] air, and the polymerization of the carbo silane is carried out, in nitrogen, the temperature up was carried out, it joined to 1200 degrees C, and relation with reinforcement was investigated. The relation between the heat treatment conditions in the inside of air and bonding strength is shown in Table 3. Table 3 shows that reinforcement is improved by 150 degrees C - 400 degrees C and processing of 1 hours or more. Although the same experiment was conducted also about the polish lath CHIREN polymer, the result was the same as the case of a carbo silane polymer.

[0019]

[Table 3]

處理溫度 (℃)	處理時間 (h)			
	0.5	1	5	10
100	120	120	130	130
150	120	150	200	200
200	150	200	200	250
250	250	250	250	250
300	250	250	250	250
350	250	250	250	200
400	250	200	150	150
450	120	100	100	100
	接合強度 (MPa)			

[0020] (2) the approach using the compound which will serve as silicon nitride if it calcinates as a jointing material for corrugated fibreboard -- here, explain the junction approach of a silicon member of having used the polysilazane compound as a jointing material for corrugated fibreboard. The polysilazane compound used by this junction approach is good with the compound well known as precursors of SiN or SiON, such as a polymer of the various molecular weight of perhydro polysilazane, and various polymers of methyl polysilazane. It mixes with solvents, such as a xylene and a hexane, and silicon powder, if needed, these compounds are prepared so that the bonding strength after moderate viscosity and desiccation may be brought about, for example, let them be the compounds for junction.

[0021] The silicon of a high grade is ground and used for silicon powder with a ball mill etc. Here, if the grain size of

silicon powder is large, while keeping the kneaded compound for junction, it will become easy to sediment, and spreading nature will also worsen. The result with a good thing with a particle size of 10 micrometers or less was obtained. The mixing ratio of silicon powder and a polysilazane compound has big effect on the bonding strength of the junction structure after baking. On the other hand, the amount of the solvent to solid content determines the difficulty of the workability from spreading to desiccation. That it is generally easy to dry the way which lessens the daily dose of a solvent, since there is also little loss of weight after desiccation, a good result is brought about. However, since a fluidity will be lost and it will be hard coming to apply if there are too few daily doses, the amount of a solvent is adjusted in consideration of these points. Although based also on the grain size and the method of application of silicon powder to be used, in order to give a fluidity, 20% or more of liquid component was required.

[0022] The obtained compound for junction supplies a constant rate to the plane of composition of a silicon member using brush coating, a dispenser, etc. And before a solvent evaporates and becomes hard, silicon members are compared, and it is made to heat and dry if. Then, if it heats and calcinates to desired temperature in the inert atmosphere of nitrogen, an argon, etc., or within the ambient atmosphere containing oxygen, such as air, the target silicon junction structure will be obtained.

[0023] The next experiment was conducted in order to decide the mixed rate of the optimal polysilazane compound and silicon powder. It mixed at a weight rate which showed silicon powder with a mean particle diameter of 3 micrometers in Table 4 to the perhydro polysilazane of molecular weight 1700-2100, the xylene (solvent) was added and it often kneaded with the mortar so that it might be set to 0.6 to solid content 1, and the compound for junction was created. The amount of samples of one condition is about 3g. The silicon rod with a diameter [ of 10mm ] and a die length of 30mm which made the flat surface to the end face was prepared. After plastering the end face of one silicon rod with the above-mentioned compound for junction with a quartz-glass rod, it was made to push and join together with the end face of another silicon rod. In this way, dry the obtained silicon junction structure at 70 degrees C for 3 hours, and it was made to fix, and in nitrogen-gas-atmosphere mind, to 1200 degrees C, the temperature up was carried out and it calcinated.

[0024] Thus, the tensile strength of the obtained silicon junction structure was measured, and the measurement result was shown in Table 4. It turns out that it joins from Table 4 when the ratio of silicon/polysilazane is 30 or less, and big tensile strength is obtained at the time of 4-0.5. Next, after creating the compound for junction which set the ratio of silicon/polysilazane to 2 and making it join thru/or dry by the same approach as the above, burning temperature was changed and relation with tensile strength was investigated. The result is shown in Table 5.

[0025]

[Table 4]

シリコン/ カーボシラン	接合強度 (MPa)
0	15
0.1	20
0.2	20
0.5	80
1	120
2	150
5	100
10	100
20	50
30	40
50	接着せず

[0026]

[Table 5]

焼成温度 (℃)	接合強度 (MPa)
500	10
600	10
700	20
800	60
900	80
1000	100
1100	120
1200	150
1300	150
1400	150

[0027] Above 800 degrees C, it became high intensity and became almost fixed from near 1200 degree C so that clearly from Table 5. However, since the melting point of the silicon structure was approached although it was satisfactory to the junction itself when it became near 1400 degree C, the effect which neither a reaction with a controlled atmosphere nor deformation has appeared.

[0028] Next, how to change a polysilazane compound to SiON and join a silicon member is explained. Since there are few volume changes after baking compared with the above-mentioned method of producing SiN, this approach has the advantage that the residual stress of a joint becomes small. for this reason -- being alike -- before the process which carries out heating baking above 800 degrees C in the inert atmosphere shown by the above-mentioned approach, the process calcinated above 200 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen, such as air, is inserted. In addition, since a silicon dioxide is produced and it becomes impossible to obtain the target silicon junction structure when the conditions of oxidation are too strong, cautions are needed. For example, in the case of the air ambient atmosphere, when the temperature up was carried out to 500 degrees C or more, the reaction to a silicon dioxide became large, and chemical resistance fell greatly.

[0029]

[Example] Hereafter, this invention is explained to a detail based on an example. However, this invention is not restricted by the following example.

The polish lath CHIREN polymer of a high grade with example 1 melting point of 140 degrees C was used. In the chemical analysis, the total amount of impurities, such as Fe, aluminum, Na, nickel, K, and Ti, was the range of Number Ppm, and was about the same purity as quartz glass. On the other hand, the ball mill made from quartz glass ground the high purity silicon, and silicon powder with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained. A polish lath CHIREN polymer and silicon powder were measured so that it might become the weight ratio of 1 to 3, and it often kneaded with the xylene of an amount 3 times, and the compound for junction was obtained.

[0030] Components were cut down from the impurity additive-free single crystal silicon of 100ohms of specific resistance cm, and the boat for wafer heat treatment of a configuration as shown in drawing 1 (silicon junction structure) was assembled. The edge 3 joined to the silicon plate 2 of the silicon member 1 of a prismatic form with a slot here is processed in the shape of a tenon like drawing 2. The compound for junction which carried out [ above-mentioned ] creation is applied to this edge 3, and it inserted in with the hole 4 of the silicon plate 2. It dried at the temperature of 120 degrees C after the assembly for 5 hours, and heated at the temperature of 350 degrees C in air further in 4 hours. Subsequently, it heated and calcinated to 1300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, fluoric acid washing of the obtained boat for wafer heat treatment was carried out, and it equipped with the wafer, put into the diffusion furnace, and heat-treated at 1100 degrees C. Then, although measurement of pollution was carried out, since [ which is this wafer ] contamination was not detected by the wafer but there was moreover no deformation part in the boat for wafer heat treatment, unequal stress was not applied to the wafer and generating of a rearrangement was not seen, either.

[0031] The polytrimethyl silazane and silicon powder of example 2 molecular weight 1000 [ about ] were measured so that it might become the weight ratio of 1 to 1, and it often kneaded with the xylene of an amount 3 times, and the compound for junction was obtained. Components were cut down from the impurity additive-free single crystal silicon of 100ohms of specific resistance cm, and the boat for wafer heat treatment of a configuration as shown in drawing 1 (silicon junction structure) was assembled. The edge 3 joined to the silicon plate 2 of the silicon member 1 of a prismatic form with a slot here is processed in the shape of a tenon like drawing 2. It dipped in the compound for

junction which carried out [ above-mentioned ] creation of this edge 3, and before getting dry, it inserted in with the hole 4 of the silicon plate 2. After the assembly, after leaving it on the 1st and making it dry indoors, it heated at the temperature of 300 degrees C in the air ambient atmosphere for 3 hours, and, subsequently heated and calcinated to 1300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, fluoric acid washing of the obtained boat for wafer heat treatment was carried out, and it equipped with the wafer, put into the diffusion furnace, and heat-treated at 1100 degrees C. Then, although the degree of contamination of this wafer was measured, since contamination was not detected by the wafer but there was moreover no deformation part in the boat for wafer heat treatment, unequal stress was not applied to the wafer and generating of a rearrangement was not seen, either.

[0032]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, silicon members can be joined firmly easily, without spoiling the property of a silicon member, and it contributes to application expansion of a silicon member greatly.

---

[Translation done.]